

文章编号: 1000-7032(2022)02-0226-12

利用离子激发发光研究低温条件下 ZnO 发光行为

赵国强¹, 张金福¹, 王广甫^{1,2*}, 仇猛淋^{1*}, 王庭顺¹, 华青松¹

(1. 北京师范大学核科学与技术学院 射线束教育部重点实验室, 北京 100875;

2. 北京市辐射中心, 北京 100875)

摘要: 离子激发发光(Ions beam induced luminescence, IBIL)可以实时原位分析不同温度、不同离子辐照条件下材料内部点缺陷的演变行为。本文利用 2 MeV H⁺ 研究了 300, 200, 100 K 温度下 ZnO 单晶内部点缺陷发光及其随注量的演变行为。实验中发现 ZnO 深能级发射和近带边发射, 结合 Voigt 分峰与 XPS 实验结果, 确定红光(1.75 eV)与 V_{Zn} 相关, 橙红光(1.95 eV)来自 Zn_i 到 O_i 跃迁; 对于与 V_O 相关的绿光(2.10 eV), 其红移可能由于温度降低导致更多电子由导带释放到 Zn_i。峰中心位于 3.10 eV 和 3.20 eV 近带边发射分别来自于 Zn_i 到价带的跃迁和激子复合, 红移原因分别为 Zn_i 附近局域化能级和带隙收缩。利用单指数公式对发光强度进行拟合, 获得的衰减速率常数(f)可以表征缺陷的辐射硬度, 对比发现深能级发射峰在 200 K 时辐射硬度最大, 而近带边发射峰在 300 K 时辐射硬度最大。

关键词: 离子激发发光; 温度; 点缺陷; ZnO

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20210339

ZnO Luminescence Behavior Under Low Temperature by Ion-beam-induced Luminescence

ZHAO Guo-qiang¹, ZHANG Jin-fu¹, WANG Guang-fu^{1,2*},QIU Meng-lin^{1*}, WANG Ting-shun¹, HUA Qing-song¹

(1. Key Laboratory of Beam Technology of Ministry of Education, College of Nuclear Science and Technology,

Beijing Normal University, Beijing 100875, China;

2. Beijing Radiation Center, Beijing 100875, China)

* Corresponding Authors, E-mail: 88088@bnu.edu.cn; 11112020052@bnu.edu.cn

Abstract: Ions beam induced luminescence (IBIL) can be used to analyze the evolution of defects under different temperatures and different ion irradiation conditions in real-time *in situ*. In this paper, the evolution of luminescence of point defects with fluence inside ZnO single crystals at 300, 200, 100 K was analyzed using 2 MeV H⁺. The deep-band emission and near-band emission of ZnO were observed in the experiments, and combined with the Voigt splitting results, it was determined that the origin of red emission (1.75 eV) was V_{Zn}, and the orange-red emission (1.95 eV) was associated with the transitions from the conduction band to O_i. While for the green emission (2.10 eV) that redshifts with decreasing temperature, it was mainly related to V_O. The reason of redshift was that more electrons from conduction band were released to Zn_i. For the near-band emission, 3.10 eV and 3.20 eV emission mainly associated with the transitions from Zn_i to the valence band and recombination of excitons, and the redshifts were mainly due to the localization energy level of

收稿日期: 2021-11-01; 修订日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(11905010); 中央高校基本科研业务费专项资金(2018NTST04)资助项目

Supported by The Young Scientists Fund of The National Natural Science Foundation of China(11905010); The Fundamental Research Funds for The Central Universities(2018NTST04)

Zn_i and the temperature-induced band-gap shrinkage. Using the single exponential formula to fit the decay of the luminescence intensity with fluence, the decay rate constant (f) was used to characterize the irradiation hardness of the defects. It was found that all three peaks of the deep-band emission were the maximum irradiation hardness at 200 K, while for the two peaks of the near-band emission, they had the maximum irradiation hardness at 300 K. This may be due to the fact that during the temperature increase, a large number of electron holes obtained enough thermal kinetic energy to be released from the originally bound by the point defect, coupled with the temperature-induced band-gap shrinkage, the dual effect made the radiation recombination inside the crystal enhanced, and thus the irradiation resistance was enhanced.

Key words: ion-beam-induced luminescence; temperature; point defects; ZnO

1 引 言

ZnO 作为第三代半导体材料,具有优越的物理化学性质:宽禁带(3.37 eV)、较高的激子束缚能(60 meV)和光激发效率。优异的光电性能和压电性能使其在光电器件以及太阳能电池等领域得到了广泛应用^[1]。这些优越的性质以及广泛的应用使得 ZnO 的发光行为备受关注。ZnO 在自然生长的过程中会不可避免地引入一些本征点缺陷如氧空位(V_o)、锌空位(V_{zn})、氧间隙(O_i)、锌间隙(Zn_i)等,这些点缺陷会直接或者间接地影响其发光行为以及结构等特性,从而对 ZnO 光电器件的发光性能产生一定的影响^[2-5]。另外,不同温度以及不同辐照条件对 ZnO 内部的点缺陷种类及其演变都会产生不同的作用,进而必然会对其发光特性产生影响^[6-7]。离子激发发光(Ions beam induced luminescence, IBIL)作为一种离子束分析技术,可以作为离子辐照损伤实时原位监测方法,同时实现在离子辐照过程中对绝缘材料和半导体中杂质和结构变化进行实时原位监测,进而探究辐照和温度变化过程中点缺陷的演变情况^[8]。与先辐照后表征的传统分析方法(光致发光(PL)、阴极发光(CL)和热释光(TL)等)相比,离子激发发光具有在辐照过程中实时原位测量的优势^[9]。

现阶段,虽然对 ZnO 发光特性的研究已经趋于成熟,但制备方法的多样性、对表面状态的敏感性和实验条件等原因造成的发射光谱不同,使其精确的发射中心和发光机理仍存在争议,甚至一些实验结果很难与理论计算得到的本征缺陷能级匹配^[10-11]。目前,大部分对于 ZnO 发光特性的研

究主要集中在室温或高温条件下。Purbayanto 等研究了室温下 ZnO 纳米材料的 PL 光谱^[12], Cabral 等将理论与实验相结合利用 PL 研究了氧化锌内缺陷的光学行为^[13], Kumawat 等研究了氧化锌内部点缺陷发光的温度依赖性(-10 ~ 27 °C)^[14], 王亚芳研究了 X 射线辐照低温条件下 ZnO 热释光光谱^[6]。但低温辐照过程中对发光行为的实时原位监测尚未见报道。因此,在辐照条件下对 ZnO 晶体本征缺陷的演变还需做进一步研究。本文利用 IBIL 光谱分析技术,实现了在 2 MeV H⁺ 辐照作用下,100,200,300 K 不同温度时的 ZnO 单晶发射光谱的实时原位测量,并对其内部本征点缺陷随注量以及温度的演变进行了分析。

2 实 验

本实验中使用的样品为合肥科晶材料科技有限公司生产的单晶 ZnO(10 mm × 10 mm × 0.45 mm,晶向 <0001>, 双面抛光)。IBIL 分析测试系统建立在北京师范大学 GIC4117 2 × 1.7 MV 串联加速器上^[15],实验装置见文献[16]。在测量过程中,离子激发产生的光信号通过光纤传输,由海洋光学 QE-Pro 光谱仪接收和储存,每个光谱的积分时间为 0.5 s。实验过程中样品温度控制由 Instec 公司定制的温度控制台完成,其使用液氮以及加热模块可实现 100 ~ 873 K 范围内的精确温度控制;加热模块和液氮回路的流量由计算机软件控制,温度的控制精度为 ±1 K。实验选用的是 2 MeV H⁺ 束,束斑直径为 6.7 mm,束流大小为 10 nA,离子通量为 1.773×10^{11} ions · cm⁻² · s⁻¹。实验选取的温度点分别为 100,200,300 K。

3 实验结果与讨论

在 100, 200, 300 K 三种不同温度下分别利用 2 MeV H^+ 束对单晶 ZnO 样品进行激发, 并实时收集不同温度下的 IBIL 光谱。图 1 所示为 3 个不同温度点的 IBIL 光谱随注量演变图, 从图中可以明显观察到其 IBIL 光谱由两个主要的发射带构成, 其中较宽发射带为可见光发光带, 又可以称为深能级发射带 (Deep-band-emission, DBE), 主要是由于晶体内部本征点缺陷或杂质作为辐射复合中心所致^[9], 发光中心和强度也受缺陷种类和浓度影响; 另一个较窄的为 UV 发射带, 也叫近带边发射带 (Near-band-emission,

NBE), 主要受激子复合影响, 通常情况下, 晶体缺陷越少, 晶体越完美, 近带边发射强度越高^[17]。如图 1 所示, 随着注量的增加, 无论是 DBE 还是 NBE 峰, 其发光强度都在逐渐衰减, 并且衰减速率逐渐降低。出现这种现象的原因可能是入射离子损伤造成缺陷发光猝灭以及缺陷迁移速率降低^[18], 也可能是由于注入的 H^+ 与 O 的自由基形成 O—H, 或者与锌空位形成 V_{Zn} —H, 从而抑制了发光^[19]。另外, 100 K 时的发光强度与 300 K 相比, 有明显的增强, 但与 200 K 时的发光强度相比, 发光强度却无明显变化, 后面我们会对 DBE 和 NBE 宽峰进行分峰处理, 进一步细化讨论。

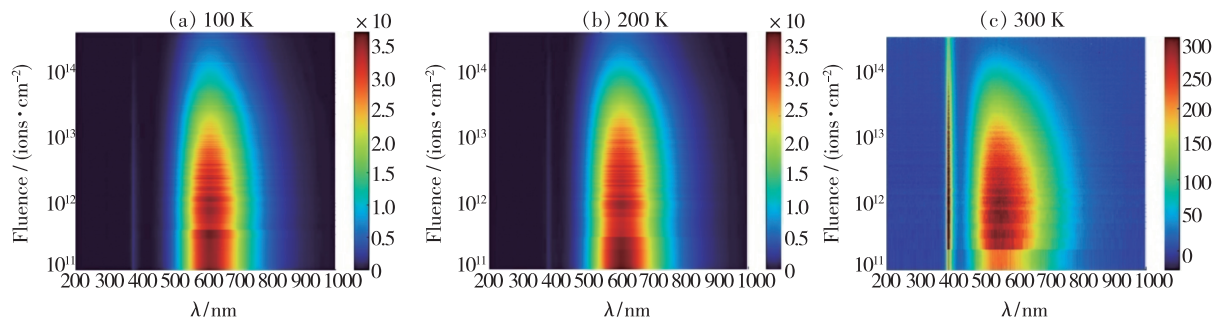


图 1 2 MeV H^+ 辐照作用下 ZnO 的 IBIL 光谱随注量的演变。(a) 100 K; (b) 200 K; (c) 300 K。

Fig. 1 Evolution of IBIL spectra of ZnO under 2 MeV H^+ bombardment with fluence at 100 K (a), 200 K (b), 300 K (c).

通过 IBIL 分析装置采集到的是不同注量下的光谱, 而为了进一步分析 DBE 峰与 NBE 峰的详细信息, 就需要把光谱转换成能谱之后进行分峰处理。而现在大家普遍使用的是高斯分峰, 这主要是由于人们普遍认为能级之间的跃迁分布属于高斯分布。但 Lenz 等认为在只有自然展宽存在的理想情况下 (完美晶体, 无晶格相互作用, 实

验温度在 0 K, 无振动耦合等), 晶体的发射与吸收光谱属于洛伦兹线型^[20]。但在实验中却存在着多种展宽机制, 除上述由于激发态电子振幅随机变化而导致的谱线自然状态下的均匀展宽 (洛伦兹分布) 外, 还有半导体中存在的缺陷、应力、非故意掺杂引入的杂质对其周围的原子产生扰动导致的跃迁频率具有一定分布范围而造成的非均

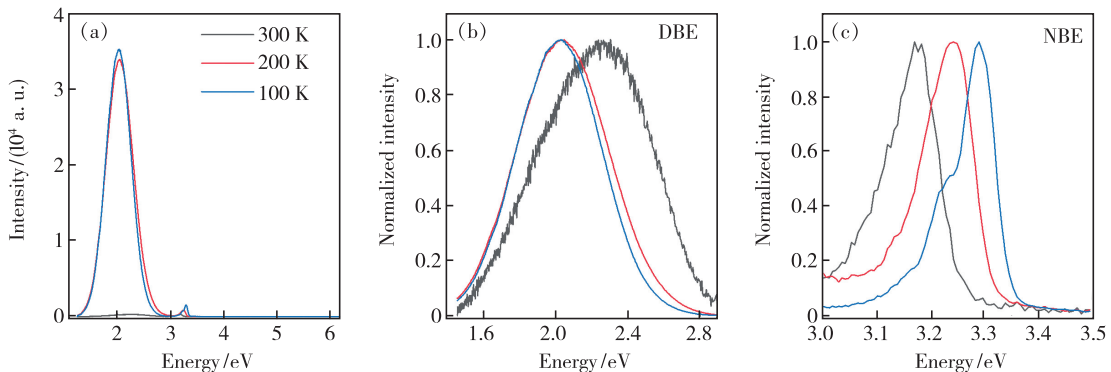


图 2 在 1×10^{12} ions \cdot cm $^{-2}$ H^+ 辐照作用下不同温度的光谱 (a)、DBE 归一化光谱 (b)、NBE 归一化光谱 (c)。

Fig. 2 Spectra (a), normalized spectra of DBE (b), normalized spectra of NBE (c) at different temperatures with H^+ irradiation of 1×10^{12} ions \cdot cm $^{-2}$.

匀展宽(高斯线型),更有固体中电子散射声子引起辐射电磁波相位变化的失相过程(洛伦兹线型),功率展宽(高斯分布)以及实验因素展宽(高斯或洛伦兹分布,需具体讨论)^[21]。所以,实验中的展宽是多种展宽机制相互作用的结果,因此我们选用 Voigt 线型即洛伦兹线型与高斯线型的卷积形式进行分峰处理^[21]。

为了更加清楚地分析温度对 ZnO 发光的影响,我们选择对比同一注量下不同温度时 ZnO 的 IBIL 光谱,如图 2 所示。图 2(a)为不同温度下 ZnO 的整体发射光谱,可以明显观察到 300 K 时 DBE 发光强度明显低于 100 K 和 200 K 时的发光强度;图 2(b)、(c)分别为 DBE 和 NBE 归一化光谱。从图 2(b)中可以看出,100 K 时 DBE 峰位较 200 K 相比,无明显移动,但与 300 K 时相比,却有明显变化;对于图 2(c)中的 NBE 峰位,温度降低其峰位发生蓝移。下文我们会进一步讨论 DBE 与 NBE 峰位产生移动的原因与起源。

3.1 DBE 演变

3.1.1 DBE 峰位随注量演变与起源

温度为 200 K 时,注量为 $3.73 \times 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$, 2 MeV H^+ 辐照作用下氧化锌 IBIL 能谱 Voigt 分峰结果如图 3 所示。图 3(a)是 DBE 分峰示意图,图中 DBE 峰分为 3 个子峰,峰中心分别位于 1.75 eV(红光)、1.95 eV(橙红光)和 2.10 eV(绿光)。图 3(b)是 NBE 分峰示意图,图中 NBE 峰分为两个子峰,峰中心分别位于 3.14 eV 和 3.24 eV,由于这两个峰中心在不同温度下会有所不同,所以不宜用峰中心位置来命名,暂且将其两个峰用 UV 1 和 UV 2 表示。图 4 显示了在 100, 200, 300 K 时 DBE 各个峰位随注量的演变,从图中可以明显观察到氧化锌 DBE 峰峰位在 100 K 与 200 K 时无明显移动,但 300 K 时峰位明显与 100 K 和 200 K 不同,其中 1.75 eV 与 1.95 eV 对应的红光和橙红光无明显变化,只有绿光从 100 K 时的 2.10 eV 移动到 300 K 时的 2.30 eV。

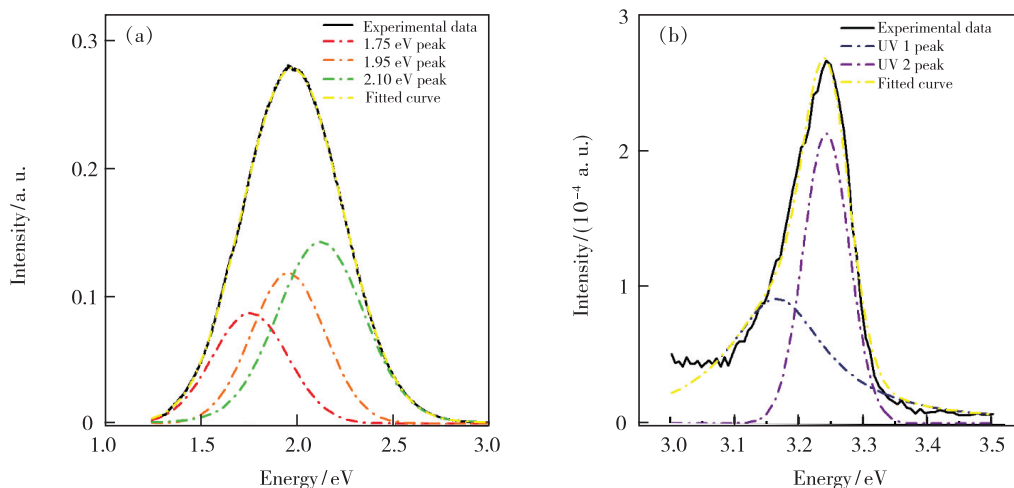


图 3 在 200 K $3.73 \times 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$ H^+ 辐照时, DBE 峰(a)和 NBE 峰(b)的 IBIL 能谱 Voigt 分峰结果。

Fig. 3 Voigt decomposition of IBIL energy spectral of DBE peak(a) and NBE peak(b) at 200 K under H^+ irradiation of $3.73 \times 10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2}$

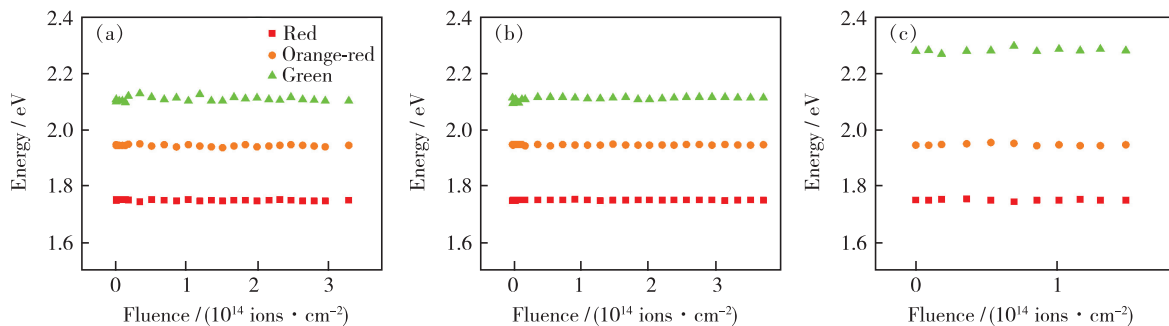


图 4 100 K(a)、200 K(b)、300 K(c)时 ZnO 的 DBE 峰位随注量的演变。

Fig. 4 Evolution of the peak position of the DBE peak of ZnO with fluence at 100 K (a), 200 K (b), 300 K (c).

这也与前面图 2(b) 不同温度下归一化光谱中的峰位移动趋势相同,表明温度为 300 K 时 DBE 峰相对于 100 K 和 200 K 时的蓝移主要是由于在高能侧子峰位从 2.10 eV 蓝移到 2.30 eV。此外,在图 4 中可以明显观察到,随着注量的增大,3 个峰的峰位无明显移动。这说明注量的改变并不能对其峰位产生影响,而造成峰位移动的直接原因是温度的变化,温度从 200 K 升高到 300 K,绿光发

射带明显蓝移。图 5 所示为 DBE 各个发光中心在不同温度下的半高宽随注量的演变,可以明显观察到,100 K 和 200 K 时 3 个子峰的半高宽值随注量是稳定的,无明显波动;但在 300 K 时半高宽波动较大,但无明显移动,这主要是由于室温下发光强度相对较弱导致光谱统计涨落较大,从而造成发光峰的半高宽波动较大,并不是有新的发光中心出现所致。

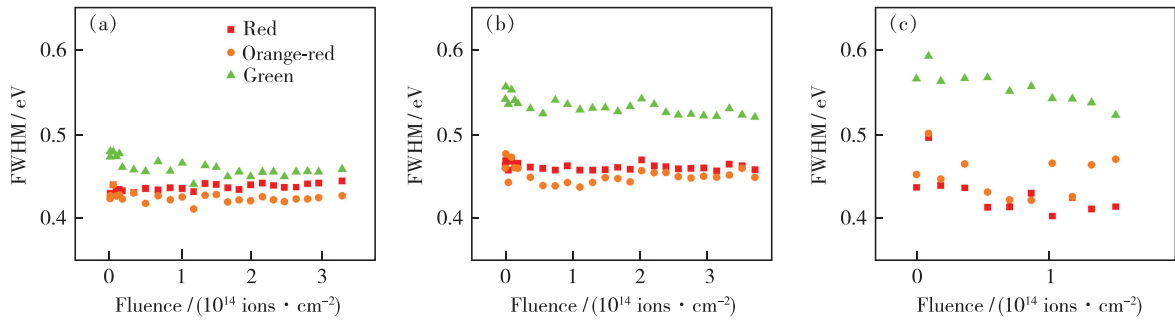


图 5 100 K(a)、200 K(b)、300 K(c)时 ZnO 的 DBE 峰半高宽随注量的演变。

Fig. 5 Evolution of the FWHM of the DBE peak of ZnO with fluence at 100 K(a), 200 K(b), 300 K(c).

在氧化锌的 DBE 峰中,红光和绿光作为其重要的组成部分以及在 LED 发光二极管中的重要应用使得二者极大地吸引了人们的关注。现阶段对于氧化锌红光的研究主要集中在通过不同激发方式以及和理论计算相结合等来探究其发光的起源,同时也有研究者因为红光可以作为 N 掺杂的 P 型 ZnO 的特征发射从而对红光进行了深入研究^[22],然而在众多的研究文献中却很难找到大家公认的发光起源。对于绿光的起源,大家普遍认为其主要来源于 V_o ^[7,23-30]。

即使没有掺杂的氧化锌单晶在生长的过程中

也会不可避免地引入一些本征点缺陷;理论上 V_o 与 Zn_i 形成能较低,很容易在晶体生长过程中形成^[31],因此 V_o 与 Zn_i 在 ZnO 内部浓度较高。同时,本研究中采用 2 MeV 质子束辐照,实验也表明在 MeV 质子辐照作用下会产生高浓度的 Zn_i 与 V_{Zn} ^[23]。

图 6 所示为辐照前后 ZnO 样品 O 1s 的 XPS 光谱,我们利用高斯解谱得到 3 个子峰,分别是峰中心位于 530.40 eV 的 O 1s A、531.26 eV 的 O 1s B 和 532.29 eV 的 O 1s C。O 1s A 主要来自于 ZnO 晶格内本征的 Zn—O 键,O 1s B 则与 O^{2-} 缺 O

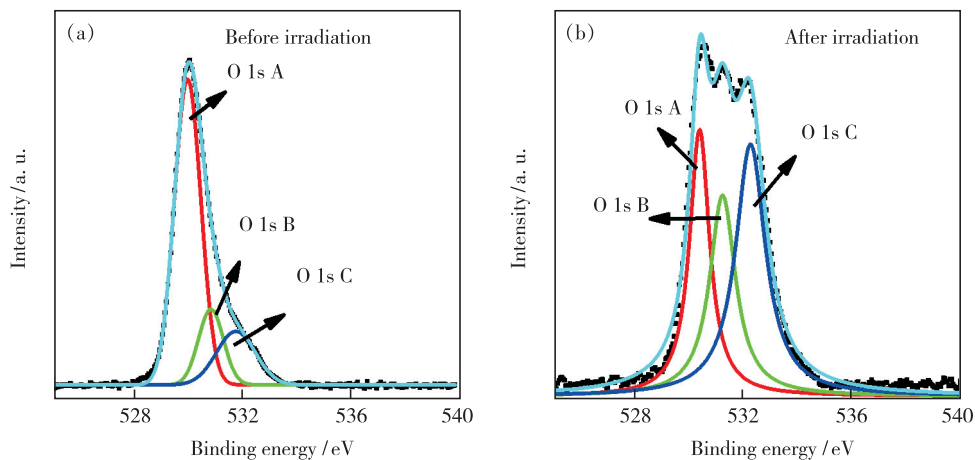


图 6 辐照前(a)和辐照(10^{14} ions \cdot cm $^{-2}$)后(b)ZnO 单晶 O 1s 的 XPS 光谱

Fig. 6 XPS O 1s spectra of ZnO single crystal before(a) and after irradiation(10^{14} ions \cdot cm $^{-2}$)(b)

态相关, 主要与 V_o 相关, $O\ 1s\ C$ 则主要与 O_i 相关^[32]。表 1 为辐照前后氧化锌样品 $O\ 1s\ A$ 、 $O\ 1s\ B$ 和 $O\ 1s\ C$ 峰面积相对强度占比, 即使是没有经历过辐照的样品, 其晶体内部仍然存在 V_o 和 O_i 。辐照前 $O\ 1s\ A$ 占比明显高于辐照后, 也证明了辐照过程会破坏 $Zn-O$ 键, 使晶格原子离位; 辐照后 $O\ 1s\ B$ 和 $O\ 1s\ C$ 相对强度占比明显高于辐照前, 说明辐照后无论是 V_o 还是 O_i 都有所增加, 也证实了离子束的辐照会在 ZnO 晶体内部产生 V_o 与 O_i 。图 7 所示为辐照前后 ZnO 中 Zn 的 XPS 归一化光谱, 其中辐照前 $Zn\ 2p_{3/2}$ 和 $Zn\ 2p_{1/2}$ 分别位于 $1\ 021.50\ eV$ 和 $1\ 044.60\ eV$, 但辐照后峰位有轻微移动, 这可能是由于 Zn 与入射的 H 形成 $Zn-H$, 因为 $Zn-H$ 键能比 $Zn-O$ 更高^[33]。

表 1 辐照前后 ZnO 单晶的 $O\ 1s\ A$ 、 $O\ 1s\ B$ 和 $O\ 1s\ C$ 峰面积相对强度

Tab. 1 The relative intensity of $O\ 1s\ A$, $O\ 1s\ B$ and $O\ 1s\ C$ peak areas of ZnO single crystal before and after irradiation

	辐照前/%	辐照后/%
$O\ 1s\ A$	67.09	30.44
$O\ 1s\ B$	15.64	28.80
$O\ 1s\ C$	17.27	41.75

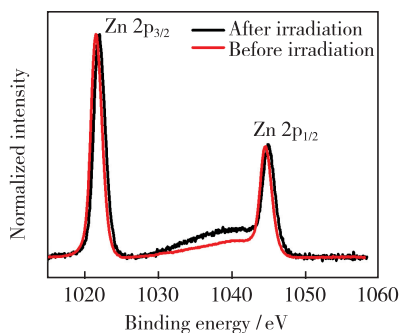


图 7 辐照 ($10^{14}\ ions \cdot cm^{-2}$) 前后 ZnO 单晶 $Zn\ 2p$ 的 XPS 归一化光谱

Fig. 7 Normalized XPS $Zn\ 2p$ spectra of ZnO single crystal before and after irradiation ($10^{14}\ ions \cdot cm^{-2}$)

对于红光的起源仍然存在争议, 比如 Djuri 等通过光致发光 (PL) 对不同温度下的 ZnO 发光光谱分析得出红光主要与 V_{zn} 相关^[23]; Knutsen 等通过退火、PL 和正电子湮没光谱等手段对电子辐照的 ZnO 样品进行研究, 并提供了更多 $1.80\ eV$ 发射与 V_{zn} 联系起来的更直接的证据^[34]。另外, 本实验室的 Zheng 等利用 IBIL 分析技术同样在

ZnO 单晶中观察到 $1.75\ eV$ 的红光, 并认为其来自于 V_{zn} ^[35]。在本研究中无论是样品还是发光中心的位置, 均与 Zheng 等^[35] 的研究具有相同之处, 更倾向于红光的发射来自于 V_{zn} , 涉及的跃迁主要来自于与锌空位相关的深受主与浅施主^[23], 如图 8 所示。

对于氧化锌发射光谱中的橙红光 ($1.95\ eV$), 已经有研究人员报道了相关的发光起源。Gomi 等观察到 ZnO 的红光发射, 而且证明了这一发射带与间隙锌引起的晶格膨胀和晶格无序有关^[36]。Ahn 等通过在 ZnO 生长过程中调整氧含量并用 PL 证明了 $1.95\ eV$ 发射峰来自于 O_i ^[37]。另外, IBIL 光谱中观察到的橙红光发射能量与理论计算得到的从 Zn_i 到 O_i 能级跃迁发射的能量相同^[37], 并且在 $O\ 1s$ 的 XPS 光谱中也证明了 O_i 的存在, 因此对于峰中心位于 $1.95\ eV$ 的橙红光, 有理由认为其来自于 Zn_i 到 O_i 跃迁, 如图 8 所示。

在氧化锌 DBE 峰中, 绿光被广大研究者报道最多^[25-30], Luo 等在室温下的 PL 光谱中观察到 $2.1\ eV$ 和 $2.4\ eV$ 发射带, 分别归因于 O_i 和 V_o ^[9]; Cui 等利用 X 射线激发发光观察到 ZnO 的 $2.1\ eV$ 绿色发射带, 并且认为与 V_o 相关^[6]; 理论计算也表明电子空穴对在 V_o 发生辐射复合是绿光发射的起源^[38-40], 但是由于制备方法的多样性以及表面态的影响, 准确的发光机制仍然存在争议。本实验中观察到的绿光峰位的蓝移与 Cao 等利用光致发光在实验中观察到的 ZnO 可见光峰位的蓝移实验现象相同^[41], 并且 $O\ 1s$ 的 XPS 光谱证明了 V_o 的存在, 同时表 1 中数据也说明了辐照过程会产生一定量的 V_o 。因此, 我们认为绿光发射是两部分跃迁的叠加: 一部分来自于导带到 V_o 跃迁 ($2.30\ eV$), 另一部分来自于 Zn_i 到 V_o 跃迁 ($2.10\ eV$)。室温下, 在 MeV 质子轰击作用

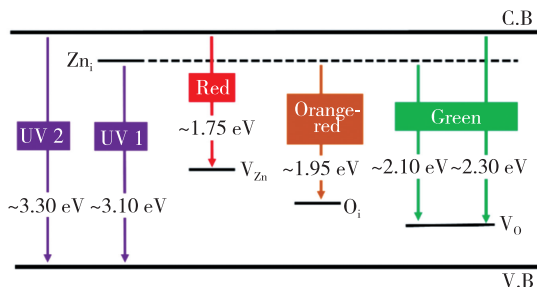


图 8 氧化锌发光机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram mechanism of ZnO luminescence

下,大量的电子被激发到导带,因此导带到 V_0 跃迁占主导地位,峰位在 2.30 eV;当温度降低,更多的电子被释放到与导带邻近的更低能级的 Zn_i ,接着与被 V_0 俘获的空穴发生辐射重组,从而造成绿光发射的红移^[41],如图 8 所示。

3.1.2 DBE 峰辐射硬度

图 9(a)、(b)、(c) 分别为峰中心位于 1.75, 1.95, 2.10 eV 3 个发光中心的强度在不同温度下随注量的演变情况及单指数拟合结果,可以明显观察到发光中心的强度均随注量呈单一下降趋势。发光强度的衰减是由于 MeV 离子束入射造成的晶格损伤以及离子入射造成大量缺陷的形成,进而导致缺陷对电子和空穴的俘获作用^[42],从而造成发光强度的衰减。图 9 中实线是使用单指数公式对 3 个发光中心强度随注量的演变进行拟合的结果^[18]:

$$I = a + b \cdot e^{-F/f}, \quad (1)$$

I 是发光强度, F 是注量, a 、 b 、 f 是拟合常数。 f 是衰减速率常数,它代表发光中心对辐照损伤的抵

抗能力,即通常用它来表示发光中心的辐射硬度。 f 值越大,代表发光强度衰减速率越慢,意味着对应的发光中心有更好的稳定性和更大的辐射硬度^[35]。表 2 列出了不同温度下的 f 值, $f_{1.75}$ 代表 1.75 eV 发光中心拟合得到的 f 值, $f_{1.95}$ 代表 1.95 eV 发光中心拟合得到的 f 值, $f_{2.10}$ 代表 2.10 eV 发光中心拟合得到的 f 值。从表中数据可以看出,3 个发光中心的 f 值同时在 200 K 时最大,说明发光中心的辐射硬度在 200 K 时最大,其次为 100 K,在 300 K 时其抗辐照性能最弱。温度越高,缺陷迁移率越高,自由载流子寿命越短,因此发光中心的猝灭速率越快^[18]。但是,在 200 K 时出现的辐射硬度最大可能是由于在 150 K 附近存在一个相变。Cui 等发现 ZnO 的 V_0^+ 在 150 K 时会转变为 V_0 ,由 150 K 向两侧衰减,进而导致 200 K 抗辐照性能强于 100 K^[6];也可能是由于在 200 K 附近存在一个由于热电离和光激发共同作用导致载流子显著增强而造成的由金属相到绝缘相的转变^[43],进而导致 200 K 辐射硬度最大。

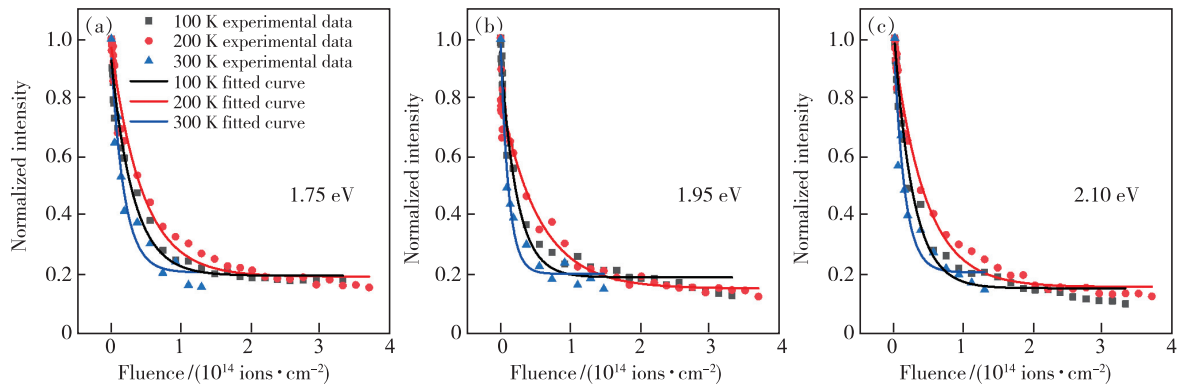


图 9 1.75 eV (a)、1.95 eV (b)、2.10 eV (c) 峰位在 3 个不同温度下随注量的演变。

Fig. 9 The evolution of the 1.75 eV peak (a), 1.95 eV peak (b), 2.10 eV peak (c) with fluence at three different temperatures.

表 2 使用公式 (1) 对图 9 中 3 个不同发光中心随注量演变拟合得到的 f 值, $f_{1.75}$ 代表对 1.75 eV 发光中心拟合得到的 f 值, $f_{1.95}$ 代表对 1.95 eV 发光中心拟合得到的 f 值, $f_{2.10}$ 代表对 2.10 eV 发光中心拟合得到的 f 值

Tab. 2 The f obtained by fitting three different luminescence centers in Fig. 9 using Eq. (1) with the evolution of fluence, with $f_{1.75}$ belonging to the 1.75 eV peak, $f_{1.95}$ belonging to the 1.95 eV peak and $f_{2.10}$ belonging to the 2.10 eV peak

T/K	$f_{1.75}/(10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2})$	$f_{1.95}/(10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2})$	$f_{2.10}/(10^{13} \text{ ions} \cdot \text{cm}^{-2})$
100	3.18	2.31	2.73
200	4.48	5.46	4.56
300	1.86	1.13	1.52

3.2 NBE 演变

3.2.1 NBE 峰位随注量演变与起源

近带边发射 (NBE) 是 ZnO 固有的,即使在没

有缺陷的样品中也能清楚地观察到;此外,它还携带了激子复合和缺陷结构相关的信息^[9]。目前,对于 ZnO 近带边发射的研究较多,但大家对于近

带边发射的起源观点却近乎一致, 普遍认为其主要来自于激子的复合^[43-46]。温度会对激子辐射复合机制产生一定影响, 紫外光发射的温度依赖性也因此受到重视。Cui 和 Cao 等分别利用 X 射线激发发光和光致发光, 均在 ZnO 变温光谱中观察到紫外光的红移, 并均将其归因于温度诱发的带隙收缩^[6,41]。

在不同温度下测量得到的随注量变化的 NBE 能谱同样需进行 Voigt 分峰处理, 得到不同温度下 UV 1 和 UV 2 峰位和半高宽随注量演变情况, 分别见图 10 和图 11。从图 10 中可以观察到, 两个子峰在温度升高同时都在发生红移。对于 ZnO 的紫外发射 UV 2 而言, 峰位由 100 K 时的 3.30 eV 红移到 300 K 时的 3.18 eV, 我们认为这种紫外发射同样起源于 ZnO 内部激子的复合。而对于它的红移, 主要是由于温度诱发的带隙收缩, 而且对实验中不同温度下峰位使用 Varshni 公式^[47]进行拟合后得到的 $E_g(0)$ (温度为 0 K 时的带隙能) 为 3.35 eV, 属于带间跃迁。

对于室温下峰中心位于 3.10 eV 的 UV 1 而言, 其峰位移动无法用 Varshni 公式进行拟合, 因此无法归结于单一的温度诱发的带隙收缩。而且根据全势全 muffin-tin 轨道法计算得出从 Zn_i 到价带跃迁的能量为 3.10 eV^[48], 我们认为 ZnO 的 3.10 eV 发射主要与 Zn_i 相关^[35,49], 而这种红移主要是 Zn_i 的局域化能级引起的^[41,48-49]。由于质子束的轰击, 造成晶体内部产生大量点缺陷, 这些点缺陷会不可避免地会在间隙原子中心附近引起晶格畸变, 而这些晶格畸变就会在间隙锌周围造成载

流子的局域化效应^[48], 这与半导体合金中无序化引起的势能涨落非常相似^[50]。另外, Cao 等^[41]利用光致发光研究发现了 ZnO 紫光发射峰位呈现出“S”移动, 即在 Zn_i 附近形成的载流子局域化效应与温度诱发的带隙收缩竞争的结果, 且 UV 1 从 100 K 到 200 K 峰位红移的能量明显大于 200 K 到 300 K 红移能量。在 100 ~ 300 K 这一温度段内 Varshni 公式近似于线性变化, 这表明 UV 1 的红移不属于单一带隙收缩的作用结果, 而是在带隙收缩的基础上叠加了其他的机制, 最有可能的就是由于大量的质子轰击出现的大量点缺陷, 从而导致的载流子局域化效应, 使得这种 ZnO 的紫光峰位移动机制导致出现我们实验中图 10 所示的不同温度下的峰位移动现象。

为了更加准确地分析 NBE 峰位以及半高宽随注量的演变, 我们对图 10 和图 11 中 UV 1 和 UV 2 实验数据点进行拟合, 除了 200 K 时的 UV 1 之外其余拟合得到的均是一条平行于 x 轴的直线。图 10(a) 直线分别为 $y = 3.24$ 和 $y = 3.30$; 峰位随注量无明显移动, 表明注量不会对峰位产生影响, 说明 NBE 峰对应的发光机制并没有因为注量的增大而发生改变, 同时也证明了 IBIL 可以作为一种晶体发光行为研究的探测技术。图 11(a) 中 UV 1 以及 UV 2 的拟合直线分别为 $y = 0.12$ 和 $y = 0.05$; 其半高宽的数值随注量无明显改变, 即在 100 K 温度下其半高宽主要受温度影响, 不会被注量所影响, 即注量不会影响能级展宽, 而能级展宽主要与温度相关; 300 K 温度点下 NBE 峰位与半高宽与 100 K 类似, 不再赘述。200 K 时 UV 1

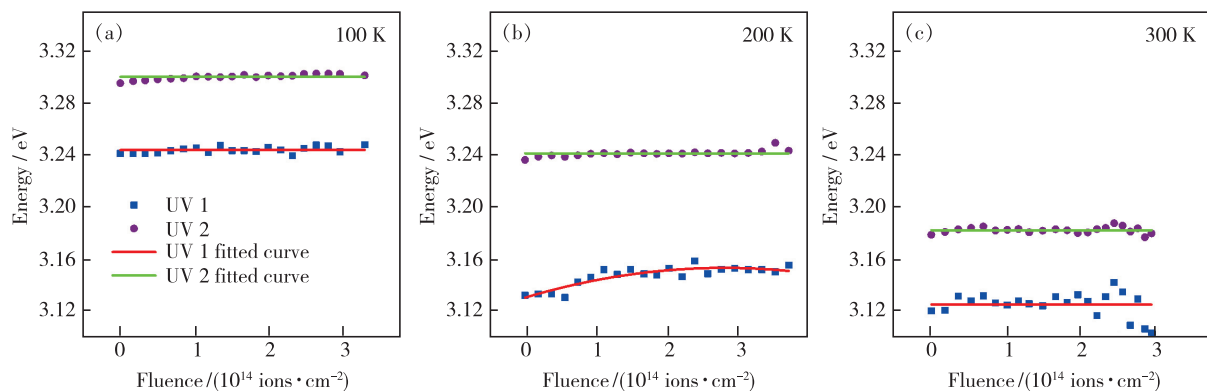


图 10 100 K (a)、200 K (b)、300 K (c) 时 ZnO 的 NBE 峰峰位随注量的演变。红色与绿色实线分别代表 100 K 温度时 UV 1 和 UV 2 实验数据点的拟合曲线。

Fig. 10 Evolution of the peak position of the NBE peak of ZnO with fluence at 100 K (a), 200 K (b), 300 K (c). The red and green solid lines represent the fitting curves of UV 1 and UV 2 experimental data points at 100 K.

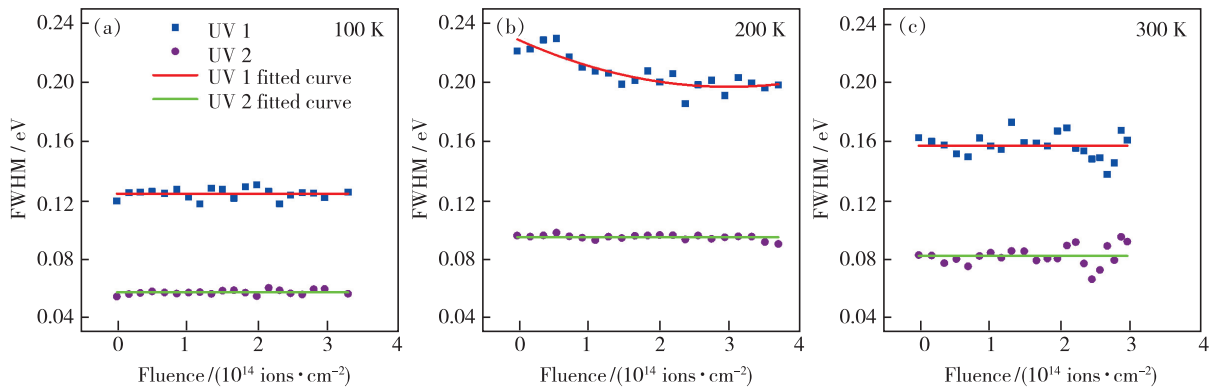


图 11 100 K (a)、200 K (b)、300 K (c) 时 ZnO 的 NBE 峰半高宽随注量的演变。红色与绿色实线分别代表 100 K 温度时 UV 1 和 UV 2 实验数据点的拟合曲线。

Fig. 11 Evolution of the FWHM of the NBE peak of ZnO with fluence at 100 K (a), 200 K (b), 300 K (c). The red and green solid lines represent the fitting curves of UV 1 and UV 2 experimental data points at 100 K.

峰位随注量略有蓝移,其半高宽随注量略有减小,并且同时发生在 200 K 温度下,这可能是由于在 200 K 时存在一个相变的温度点^[43],导致峰位以及半高宽的数值随注量发生变化。

同一 NBE 子峰在不同温度下其谱线半高宽数值也不尽相同,说明温度对其峰型以及半高宽有一定影响。无论是 UV 1 还是 UV 2 半高宽都在 100 K 时达到最小,这主要是因为温度较高时,电子声子的热振动较强,造成能级展宽,从而导致跃迁谱线半高宽数值较大^[45];但在 200 K 时其两个子峰半高宽数值要比 300 K 时高,这可能是上文提及在 200 K 附近存在一个相变所致^[43],从而导致 200 K 时半高宽数值要大于 300 K。

3.2.2 NBE 峰辐射硬度

图 12 显示了 NBE 中两个发射中心 UV 1 (3.10 eV, 300 K) 和 UV 2 (3.20 eV, 300 K) 在不

同温度下随注量的演变。表 3 为图 12 中两个发光中心利用公式(1)拟合后得到的 f 值,可以看出两个发光中心在 300 K 温度下的 f 值最大,其次为 200 K,最后为 100 K,表明 300 K 温度下紫外发射的辐射硬度最大。同时说明了在 100 K 温度下,由于大量离子轰击,造成晶体内部迅速形成更多点缺陷并很快形成团簇,俘获大量的电子和空穴,造成非辐射复合概率增加,从而更快抑制了发光。温度升高,辐射硬度增大,这可能是由于温度升高,大量电子空穴获得足够的热动能从原本被点缺陷的束缚中释放出来,再加上温度升高带来的带隙收缩,双重作用使得晶体内部辐射复合发光增强,进而辐射硬度增强。同时也说明,同一温度下 MeV 离子辐照对于不同缺陷的作用及影响不同,且不同温度下同一缺陷的抗辐照性能也不尽相同。

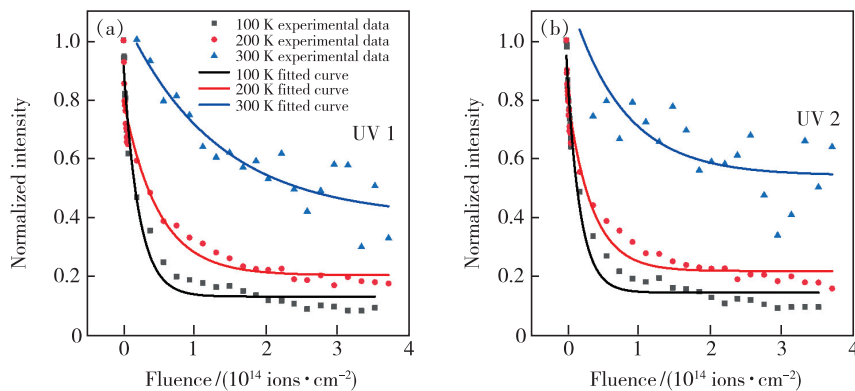


图 12 UV 1 (a)、UV 2 (b) 峰位在 3 个不同温度下随注量的演变。

Fig. 12 The evolution of the UV 1 (a), UV 2 (b) peak with fluence at three different temperatures.

表 3 使用公式 (1) 对图 10 中两个不同发光中心随注量演变拟合得到的 f 值, f_{UV1} 代表对 UV 1 发光中心拟合得到的 f 值, f_{UV2} 代表对 UV 2 发光中心拟合得到的 f 值

Tab. 3 The f obtained by fitting three different luminescence centers in Fig. 10 using Eq. (1) with the evolution of fluence, with f_{UV1} belonging to the UV 1 peak, f_{UV2} belonging to the UV 2 peak

T/K	$f_{UV1}/$ (10^{13} ions \cdot cm $^{-2}$)	$f_{UV2}/$ (10^{13} ions \cdot cm $^{-2}$)
100	2.13	1.81
200	4.87	3.40
300	12.9	7.48

4 结 论

本文利用 2 MeV H^+ 作为激发源,在 ZnO 单晶 IBIL 光谱中观察到 DBE 峰和 NBE 峰,并通过 Voigt 函数对不同温度和不同注量下上述两个宽峰进行分峰处理,结合 ZnO 单晶的 XPS 光谱,确

定红光 (1.75 eV) 主要与 V_{Zn} 相关,橙红光 (1.95 eV) 来自于 Zn_i 到 O_i 跃迁;而对于随着温度降低发生红移的绿光 (2.10 eV),主要与 V_o 相关,其红移主要由于温度降低导致更多电子由导带释放到 Zn_i ,之后与 V_o 附近的空穴复合。而对于 NBE 峰,UV 1 (3.10 eV) 主要来自于 Zn_i 到价带的跃迁,而 UV 2 (3.20 eV) 主要来自于激子复合,上述两个子峰红移原因分别是 Zn_i 导致的 ZnO 内部局域能级的形成和温度升高带来的带隙收缩。利用单指数公式对发光强度随注量的衰减进行拟合,利用 f 值表征缺陷的辐射硬度,发现 DBE 3 个子峰都在 200 K 时达到辐射硬度最大;而对于 NBE 两个子峰,却在 300 K 时辐射硬度最大,说明同一温度下辐照对于不同缺陷影响不尽相同,且同一缺陷在不同温度下其辐射硬度也有所差异。

本文专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:
<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20210339>.

参 考 文 献:

- [1] ZHANG X M, LU M Y, ZHANG Y, *et al.* Fabrication of a high-brightness blue-light-emitting diode using a ZnO-nanowire array grown on p-GaN thin film [J]. *Adv. Mater.*, 2009, 21(27):2767-2770.
- [2] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. New insights into the role of native point defects in ZnO [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 287(1):58-65.
- [3] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Native point defects in ZnO [J]. *Phys. Rev. B*, 2007, 76(16):165202-1-22.
- [4] OBA F, CHOI M, TOGO A, *et al.* Point defects in ZnO: an approach from first principles [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, 12(3):034302-1-14.
- [5] LI W J, YIN H X, MO H L, *et al.* Thermal evolution of point defects in indium doped ZnO transparent conducting films [J]. *Thin Solid Films*, 2020, 713:138350-1-7.
- [6] CUI M M, ZHANG ZL, WANG Y F, *et al.* Temperature dependence of bulk luminescence from ZnO [J]. *Luminescence*, 2018, 33(4):654-659.
- [7] EPIE E N, CHU W K. Ionoluminescence study of Zn^- and O^- implanted ZnO crystals: an additional perspective [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2016, 371:28-34.
- [8] 仇猛淋, 赵国强, 王庭顺, 等. 不同离子辐照氟化锂材料时原位发光光谱测量分析 [J]. *物理学报*, 2020, 69(10):107801-1-7.
QIU M L, ZHAO G Q, WANG T S, *et al.* *In situ* luminescence measurement from lithium fluoride under various ions [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2020, 69(10):107801-1-7. (in Chinese)
- [9] LUO C W, QIU M L, WANG G F, *et al.* Ionoluminescence and photoluminescence study of annealing and ion irradiation effects on zinc oxide [J]. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*, 2020, 471:7-12.
- [10] WILLANDER M, NUR O, SADAF J R, *et al.* Luminescence from zinc oxide nanostructures and polymers and their hybrid devices [J]. *Materials*, 2010, 3(4):2643-2667.
- [11] CRAPANZANO R, VILLA I, MOSTONI S, *et al.* Morphology related defectiveness in ZnO luminescence: from bulk to nano-size [J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(10):1983-1-19.
- [12] PURBAYANTO M A K, NURFANI E, NARADIPA M A, *et al.* Enhancement in green luminescence of ZnO nanorods grown

- by DC-unbalanced magnetron sputtering at room temperature [J]. *Opt. Mater.*, 2020,108:110418-1-6.
- [13] CABRAL L, LOPEZ-RICHARD V, DA SILVA J L F, *et al.* Insights into the nature of optically active defects of ZnO [J]. *J. Lumin.*, 2020,227:117536.
- [14] KUMAWAT A, SHARMA A, CHATTOPADHYAY S, *et al.* Temperature dependent photoluminescence in sol-gel derived Ce doped ZnO nanoparticles [J]. *Mater. Today;Proc.*, 2021,43:2965-2969.
- [15] QIU M L, CHU Y J, WANG G F, *et al.* Ion-beam-induced luminescence of LiF using negative ions [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2017,34(1):016104-1-4.
- [16] 仇猛淋,王广甫,褚莹洁,等. 高低温离子激发发光分析系统的建立及其应用 [C]. 中国核科学技术进展报告(第五卷)——中国核学会 2017 年学术年会论文集第 6 册(核化工分卷,核化学与放射化学分卷,辐射物理分卷),威海,2017. QIU M L, WANG G F, CHU Y J, *et al.* Development of variable temperature chamber for ion beam induced luminescence analysis and its application [C]. *China Nuclear Science and Technology Progress Report (Volume 5) —Volume 6 of the 2017 Academic Annual Conference Proceedings of the Chinese Nuclear Society (Nuclear Chemical Volume, Nuclear Chemistry and Radiochemistry Volume, and Radiation Physics Volume)*, Weihai, 2017. (in Chinese)
- [17] 罗长维,仇猛淋,王广甫,等. 利用离子激发发光研究 ZnO 离子注入和退火处理的缺陷变化 [J]. *物理学报*, 2020, 69(10):102901-1-6. LUO C W, QIU M L, WANG G F, *et al.* Ions beam induced luminescence study of variation of defects in zinc oxide during ion implant and after annealing [J]. *Acta Phys. Sinica*, 2020,69(10):102901-1-6. (in Chinese)
- [18] QIU M L, YIN P, WANG G F, *et al.* *In situ* luminescence measurement of 6H-SiC at low temperature [J]. *Chin. Phys. B*, 2020,29(4):046106-1-6.
- [19] HU Y, XUE X D, WU Y C. Slow positron beam study of hydrogen ion implanted ZnO thin films [J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2014,101:20-23.
- [20] LENZ C, TALLA D, RUSCHEL K, *et al.* Factors affecting the Nd^{3+} (REE^{3+}) luminescence of minerals [J]. *Miner. Petrol.*, 2013,107(3):415-428.
- [21] 林洁丽. 高分辨(饱和)分子光谱谱线线型、线宽及其应用的研究 [D]. 武汉:中国科学院研究生院(武汉物理与数学研究所), 2001. LIN J L. *Research on Spectral Line Profile and Line Width of High-resolution (Saturation) Molecular Spectra and Its Application* [D]. Wuhan:University of Chinese Academy of Sciences(Wuhan Institute of Physics and Mathematics), 2001. (in Chinese)
- [22] TARUN M C, IQBAL M Z, MCCLUSKEY M D. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO [J]. *AIP Adv.*, 2011,1(2):022105-1-7.
- [23] DJURIŠIĆ A B, LEUNG Y H, TAM K H, *et al.* Defect emissions in ZnO nanostructures [J]. *Nanotechnology*, 2007,18(9):095702-1-8.
- [24] JEONG S H, KIM B S, LEE B T. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003,82(16):2625-2627.
- [25] STUDENIKIN S A, GOLEGO N, COCIVERA M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis [J]. *J. Appl. Phys.*, 1998,84(4):2287-2294.
- [26] TÜRKER M, DEICHER M, JOHNSTON K, *et al.* Structural and optical characterization of indium-antimony complexes in ZnO [J]. *Hyperfine Interact.*, 2015,230(1-3):65-71.
- [27] FOLEY M, TON-THAT C, PHILLIPS M R. Cathodoluminescence inhomogeneity in ZnO nanorods [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008,93(24):243104-1-3.
- [28] PHILLIPS M R, GELHAUSEN O, GOLDYS E M. Cathodoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles [J]. *Phys. Stat. Sol. (A)*, 2004, 201(2):229-234.
- [29] FABBRI F, VILLANI M, CATELLANI A, *et al.* Zn vacancy induced green luminescence on non-polar surfaces in ZnO nanostructures [J]. *Sci. Rep.*, 2015,4(1):5158-1-6.
- [30] LIN B X, FU Z X, JIA Y B. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2001,79(7):943-945.
- [31] QI M D, HOU Q Y, SHA S L, *et al.* First-principles of Be/Mg/Ca doping and point defects of VZn and Hi in the magnetic and optical properties of ZnO [J]. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 2021,131:105857.
- [32] FAN H B, YANG S Y, ZHANG P F, *et al.* Investigation of oxygen vacancy and interstitial oxygen defects in ZnO films by photoluminescence and X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2007,24(7):2108-2111.

- [33] LEUNG C Y, DJURIŠIĆ A B, LEUNG Y H, *et al.* Influence of the carrier gas on the luminescence of ZnO tetrapod nanowires [J]. *J. Cryst. Growth*, 2006, 290(1):131-136.
- [34] KNUTSEN K E, GALECKAS A, ZUBIAGA A, *et al.* Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation [J]. *Phys. Rev. B*, 2012, 86(12):121203-1-5.
- [35] ZHENG L, WANG G F, QIU M L, *et al.* Ionoluminescence spectra of a ZnO single crystal irradiated with 2.5 MeV H⁺ ions [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2017, 34(8):087801-1-4.
- [36] GOMI M, OOHIRA N, OZAKI K, *et al.* Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles [J]. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2003, 42(2A):481-485.
- [37] AHN C H, KIM Y Y, KIM D C, *et al.* A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods [J]. *J. Appl. Phys.*, 2009, 105(1):013502-1-5.
- [38] VANHEUSDEN K, SEAGER C H, WARREN W L, *et al.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, 68(3):403-405.
- [39] TON-THAT C, WESTON L, PHILLIPS M R. Characteristics of point defects in the green luminescence from Zn- and O-rich ZnO [J]. *Phys. Rev. B; Condens. Matter*, 2012, 86(11):115205.
- [40] TSENG L T, YI J B, ZHANG X Y, *et al.* Green emission in carbon doped ZnO films [J]. *AIP Adv.*, 2014, 4(6):67117.
- [41] CAO B Q, CAI W P, ZENG H B. Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88(16):161101-1-3.
- [42] QIU M L, YIN P, LUO C W, *et al.* Development of an ion beam induced luminescence set-up with a temperature controlled target stage and its application [J]. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. Sect. B; Beam Interact. Mater. Atoms*, 2019, 450:69-72.
- [43] CHANG P C, LU J G. Temperature dependent conduction and UV induced metal-to-insulator transition in ZnO nanowires [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 92(21):212113-1-3.
- [44] KUMAR V, SWART H C, NTWAEABORWA O M, *et al.* Origin of the red emission in zinc oxide nanophosphors [J]. *Mater. Lett.*, 2013, 101:57-60.
- [45] EMIN D. On the existence of free and self-trapped carriers in insulators: an abrupt temperature-dependent conductivity transition [J]. *Adv. Phys.*, 1973, 22(1):57-116.
- [46] JANOTTI A, VAN DE WALLE C G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor [J]. *Rep. Prog. Phys.*, 2009, 72(12):126501-1-29.
- [47] VARSHNI Y P. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors [J]. *Physica*, 1967, 34(1):149-154.
- [48] ZENG H B, LI Z G, CAI W P, *et al.* Strong localization effect in temperature dependence of violet-blue emission from ZnO nanoshells [J]. *J. Appl. Phys.*, 2007, 102(10):104307-1-9.
- [49] NEUVONEN P T, VINES L, SVENSSON B G, *et al.* Intrinsic point-defect balance in self-ion-implanted ZnO [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2013, 110(1):15501.
- [50] CHO Y H, GAINER G H, FISCHER A J, *et al.* "S-shaped" temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, 73(10):1370-1372.



赵国强(1996-),男,辽宁葫芦岛人,博士研究生,2019年于成都理工大学获得学士学位,主要从事半导体材料离子激发发光与材料辐照效应的研究。

E-mail: 202131220022@mail.bnu.edu.cn



王广甫(1964-),男,河北邢台人,博士,教授级高工,1999年于北京师范大学获得博士学位,主要从事离子束分析技术及应用和 MeV 离子注入应用的研究。

E-mail: 88088@bnu.edu.cn



仇猛淋(1991-),男,江苏盐城人,博士,讲师,2018年于北京师范大学获得博士学位,主要从事离子辐照及离子束分析的研究。

E-mail: 11112020052@bnu.edu.cn